

Edison 2nd 6m

AN 120:141517 HCA
TI **Copper alloys** for heat-exchangers and alloy
preparations
IN Yamamura, Tai; Sugawara, Akira
PA Dowa Mining Co, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 05311295	A2	19931122	JP 1992-142129	19920507
AB	Cu alloys contg. Zn 5-25, Ni 0.1-1.5, Sn 0.1-1.2, Mn 0.05-1.2, and P 0.001-0.10% with Ni + Sn = 0.3-2.5%, Ni:Mn wt. ratio = 1-5, and Ni:P wt. ratio + 5-50 are recrystd., finish annealed, cold rolled at 1-15% draft, and then, low-temp. annealed for 5-650 s at 100-420.degree.. The alloys have high strength, workability, and resistance to stress corrosion <u>cracking</u> .				

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311295

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	職別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 9/04				
C 2 2 F 1/08		K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-142129	(71)出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22)出願日	平成4年(1992)5月7日	(72)発明者	山村 タイ 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	菅原 章 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 丸岡 政彦

(54)【発明の名称】 熱交換器用銅基合金およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 自動車等の軽量化と、それに伴う部品材質の高信頼化という近時の業界要請に応え得る熱交換器用銅基合金およびその製造方法の提供。

【構成】 重量%において、Zn:13.4%、Ni:0.96%、Sn:1.02%、Mn:0.48%、P:0.05%、Ni、Sn、Mnの合計が2.46%、Ni/Mnの重量百分率の比率が2.0、Ni/Pの重量百分率の比率が19.2、残部がCuおよび不可避免的不純物からなる結晶粒度0.025mmの銅基合金は、引張強さ37.2kgf/mm²、伸び38.2%、エリクセン値14.0mmの諸特性を示し、アンモニア蒸気中および劣化L.L.C.中における耐応力腐食割れ性が良好であり、熱交換器用の構成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%において、Zn：5～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、Mn：0.05～1.2%、P：0.001～0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3～2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1～5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる熱交換器用銅基合金。

【請求項2】 結晶粒度が0.005～0.030mmである請求項1記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項3】 引張強さが35kgf/mm²以上およびエリクセン値が10mm以上である請求項1および2記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項4】 重量%において、Zn：5～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、Mn：0.05～1.2%、P：0.001～0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3～2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1～5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1～15%の板厚減少率で冷間圧延し、100～420℃の温度で5～650秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車用ラジエータなど各種工業用や家庭用の熱交換器の構成材料として用いられる好適かつ信頼性に富む熱交換器用銅基合金およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、銅基合金は自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器などに用いられてきた。自動車用ラジエータの場合、これを構成するタンク、プレート、チューブおよびフィン用材として主に用いられており、特にタンク、プレートおよびチューブについては、黄銅1種または黄銅2種といった強度と成形加工性に優れる軟質銅基合金が用いられていた。

【0003】近年、自動車の軽量化および材質の高信頼性が強く望まれるようになり、自動車の個々の部品についての軽量化および高信頼性が図られるようになった。しかしながら、上記自動車用ラジエータに用いられている黄銅1種または黄銅2種といった黄銅材は、脱亜鉛腐食を起こしたり、応力腐食割れを起こしたりすることがあるため、信頼性の面で問題があった。また軽量化に対しては、必要とする成形加工性を満足した上で、さらに強度向上が強く求められてきた。

【0004】黄銅材を部材として用いた自動車用ラジエ

ータに起こる脱亜鉛腐食や応力腐食割れは、次に挙げる事由によるものと考えられる。通常、ラジエータは空気により強制的に冷却するところから、空気中のSO₂、NO_xおよびCl₂ガスなどにより腐食が生じる。また、エンジンルーム内への融雪材(NaCl等)の追入や水分の追入により、腐食しやすい環境がつけられている。さらに、ラジエータ内部には冷却媒体が還流しており、長期間にわたって使用していると、腐食生成物や汚れが発生し、これらの発生および蓄積によって生じる通気差電池や、還流している液体による衝撃腐食などによって脱亜鉛腐食、粒界腐食または孔食等が内側から生じることなどからラジエータの寿命を低下させていた。

【0005】また、上記ラジエータ内におけるロングライフクーラント液(L.L.C.)は、液中に含まれている防錆剤濃度の低下や、溶出した金属イオンによる腐食のため、交換頻度を高くする必要があった。さらにまた、ラジエータ各部は、成形加工による残留応力や、組立時におけるかしめ等の応力が、腐食環境とあいまって応力腐食割れを生じてしまい、液漏れ等の重大な欠陥を引き起こすことがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述従来の技術の問題点を解決し、耐応力腐食割れ性などの耐食性に優れ、かつ、強度、耐力、成形加工性および半田付け性に優れた安価な熱交換器用銅基合金およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、従来の黄銅材に含まれるZn成分を規制すると共に、Ni、Sn、MnおよびPを規制した割合で適量添加することにより、黄銅の耐食性、特に耐応力腐食割れ性を大幅に改善し、併せて強度や耐力、成形加工性などの特性を向上させ得ることを見出し、本発明を達成することができた。

【0008】すなわち、本発明は第一に、重量%において、Zn：5～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、Mn：0.05～1.2%、P：0.001～0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3～2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1～5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる熱交換器用銅基合金を提供するものである。

【0009】また、上記熱交換器用銅基合金は、結晶粒度が0.005～0.030mmの合金として得ることが可能であり、この条件が満たされるときは熱交換器用銅基合金としてさらに好ましいものとなる。また、引張強さが35kgf/mm²以上の合金として得ることが可能である。さらにまた、エリクセン値が10mm以上の合金として得ることが可能である。

【0010】本発明は第二に、重量%において、Zn: 5~25%、Ni: 0.1~1.5%、Sn: 0.1~1.2%、Mn: 0.05~1.2%、P: 0.001~0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3~2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1~5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5~50の範囲であり、残部がCuおよび不可避免的不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1~15%の板厚減少率で冷間圧延し、100~420℃の温度で5~650秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法を提供するものである。

【0011】

【作用】本発明の合金成分の限定理由および作用を以下に説明する。

【0012】Znは、強度、成形加工性および半田付け部の耐熱密着性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてZn含有量が5%未満では充分でなく、25%を超えるとNi、Sn、Mn、P存在下であっても脱亜鉛腐食や応力腐食割れを起こしやすくなってしまいます。(また、Ni、Sn、Mn、Pの存在下でZn含有量が25%を超えると熱間圧延時にサイド割れを生じやすくなる。)そのため、本発明におけるZnの含有量は5~25重量%の範囲とした。

【0013】Niは、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてNi含有量が0.1%未満では充分でなく、1.5%を超えると加工性が悪くなってしまいます。そのため、本発明におけるNiの含有量は0.1~1.5重量%の範囲とした。

【0014】Snは、強度、耐脱亜鉛腐食性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてSn含有量が0.1%未満では充分でなく、1.2%を超えると熱間加工性が悪化してしまう。そのため、本発明におけるSnの含有量は0.1~1.2重量%の範囲とした。

【0015】Mnは、強度および耐応力腐食割れ性を向上させる効果の他、耐摩耗性を向上させる効果を有している。この耐摩耗性を向上させる効果は、自動車用ラジエータの構成材料とした場合におけるL.L.C.と接する内環境に対して特に有効である。これらの効果は、重量%において0.05%未満では充分でなく、1.2%を超えると加工性が悪化してしまう。そのため、本発明におけるMnの含有量は0.05~0.2重量%の範囲とした。

【0016】また、上記NiとSnとの共添により、劣化したL.L.C. (実際に自動車に使用して劣化したL.L.C.を回収したもので、防錆剤が減少していると共に、溶出金属の量が顕著である)中での耐応力腐食割れ性を向上させる効果を示すようになり、この効果は、Mnの添加によりさらに顕著に発現するようになる。すなわち、Ni、SnおよびMnの共添により、特

に劣化したL.L.C.と接触する内環境に対して優れた耐応力腐食割れ性および耐摩耗性を示すようになるのである。これらの効果は、重量%においてNi、SnおよびMnの合計量が0.3%未満では充分でなく、2.5%を超えると成形加工性に問題が生じてしまう。そのため、本発明におけるNiの含有量、Snの含有量およびMnの含有量の合計は0.3~2.5重量%の範囲とした。

【0017】Pは、溶解 casting性、耐脱亜鉛腐食性および耐力を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてP含有量が0.001%未満では充分でなく、0.10%を超えると応力腐食割れを起こしやすくなり、また、熱間加工性も低下する。そのため、本発明におけるPの含有量は0.001~0.10重量%の範囲とした。

【0018】また、Ni、Sn、MnおよびPの共添により、主にNi-P系化合物(他にNi-Mn系、Mn-P系化合物)が形成され、これらが結晶粒界および粒内に均一かつ微細に分散し、次のような効果を示すようになる。Ni-Mn系化合物およびMn-P系化合物は、成形加工性、耐応力腐食割れ性および耐摩耗性(特に劣化L.L.C.と接触する内環境に対して耐応力腐食割れ性、耐摩耗性)などを向上させる効果を示し、Ni-P系化合物は、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を示す他、再結晶化時における結晶粒の微細化に寄与するようになる。

【0019】上記の効果を有効に発現させるためには、Ni/Mnの重量百分率の比率、およびNi/Pの重量百分率の比率を適切に制御する必要がある。すなわち、Ni/Mnの重量百分率の比率は、1未満では上記効果が充分に発現せず、5を超えると特性が低下してしまうため、本発明におけるNi/Mnの重量百分率の比率は1~5の範囲とした。一方、Ni/Pの重量百分率の比率は5~50の範囲の場合に上記効果が最も有効に発現されることが確認されている。

【0020】Ni、Sn、MnおよびP含有量とZn含有量との間には密接な関係があり、Zn含有量が低下すると脱亜鉛腐食や応力腐食割れの感受性は低下するが、強度不足になるためNi、Sn、MnおよびP量を多くしなければならない。しかしながらNi、Sn、MnおよびP含有量を多くすると、 casting時の湯流れ性の低下、熱間および冷間加工時の変形抵抗の増大や変形能の低下、または熱処理時の被膜形成等が起こるため、製造上不利となってしまう。したがって、Ni、Sn、MnおよびP量が最も少なく(Ni: 0.1~1.5重量%、Sn: 0.1~1.2重量%、Mn: 0.05~1.2重量%およびP: 0.001~0.10重量%、かつNi、SnおよびMnの重量%の合計が0.3~2.5重量%、Niの重量%に対するMnの重量%の比率が1~5、およびNiの重量%に対するPの重量%の比率は5~50の範囲)、かつ特性を満足するZn量(5~25重量%)が最適含有量なのである。

5

【0021】結晶粒度は、細かい程強度および耐応力腐食割れ性が向上するが、逆に深絞り、張出し成形加工性が低下してしまうため0.005mm以上が望ましい。しかしながら、結晶粒度が0.030mmを超えると強度および耐応力腐食割れ性が著しく低下し、成形加工後の肌荒れが起こりやすくなってしまう。そのため、本発明における結晶粒度は0.005～0.030mmの範囲とした。

【0022】ラジエータのタンク、プレート、フィンの薄肉化に対応するためには、引張強さ35kgf/mm²以上、エリクセン値10mm以上であることが必要であり、近時の軽量化の要求に対しては、引張強さ36kgf/mm²以上、エリクセン値11mm以上であることが好ましい。また、ラジエータの軽量化を達成するためには、強度と成形加工性が共に良くなるようにする必要がある。なお、前述した耐食性の向上は、薄肉化を可能とするものである。

【0023】上述のような成分組成に調整した本発明の銅基合金は、まず初めに、Ni-P系化合物の形成、他にNi-Mn系、Mn-P系化合物の形成、ならびに固溶Ni、固溶Snおよび固溶Mnの効果によって結晶粒界におけるZnおよび不純物の偏析を抑制することにより、耐応力腐食割れ性の大幅な向上を図っている。そのため、近時のラジエータのタンク、プレート、フィンに要求される諸特性を具備した材料とすることができる。また、上記諸特性は、鋳片から熱間圧延工程と冷間圧延工程を経て所望の板厚にまで加工する際の製造条件を適切にコントロールすることにより、有利に発現させることができる。以下に本発明の銅基合金の製造法の詳細を説明する。まず、重量%において、Zn：5～25%、Ni：0.1～1.5%、Sn：0.1～1.2%、B：0.05～1.2、P：0.001～0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3～2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1～5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5～50の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる合金材料を、溶解鋳造して鋳片（鋳塊）を作製する。なお、この溶解鋳造は不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。次いで、この鋳片を熱間圧延して熱圧板を作製し、脱スケールを行う。

【0024】次に、冷間圧延によって所要の板厚減少を行った後、中間焼鈍を行い再結晶を得る。なお、この中間焼鈍における焼鈍温度は、400℃未満の温度では十分な焼鈍が行われず、最終特性における耐応力腐食割れ性が低くなってしまう、650℃を超える温度では短時間で結晶粒径が粗大化し、最終焼鈍後の特性が劣化してしまうため、400～650℃が好ましい。また、該温度範囲での焼鈍時間は、10分未満では十分に歪みを取り除くことが難しいことから後の冷間圧延工程が困難になり、600分を超えると結晶粒が粗大化する上、経済性を悪化させるため、10～600分間の範囲が好ましい。

【0025】中間焼鈍後、得られた再結晶物を、20～70

6

%の板厚減少率で最終板厚まで冷間圧延を行う。これは、板厚減少率が20%未満では加工によって付与される残留内部応力が小さすぎて、後の再結晶の最終焼鈍工程後の最終特性における強度および硬度が充分に向上しなくなり、70%を超えると圧延の集合組織の発達により、機械的性質に方向性（異方性）を有してしまい、これによって成形性を低下させると共に残留内部応力が大きくなるため、後の再結晶の最終焼鈍工程において充分な処理を行うことができず、耐応力腐食割れ性を低下させてしまうためである。

【0026】次いで、冷間圧延後の再結晶を、400～700℃の温度で1～300分間焼鈍を行う。上記焼鈍温度は、400℃未満では充分な焼鈍を行うことができず、特性、耐応力腐食割れ性および成形性が低下し、700℃を超える温度では、所望の結晶粒径が得られず（結晶粒径が大きくなる）、強度、耐力、硬度および耐応力腐食割れ性が低下してしまうため、400～700℃の範囲が好ましい。また、この温度範囲における焼鈍時間は、1分未満では充分な焼鈍を行うことができず、前工程である冷間圧延工程において生じた内部応力をかなり残留した状態となり、成形加工性、耐応力腐食割れ性が低下してしまい、300分を超えるような長時間では経済性を損なってしまうため、1～300分の範囲が好ましい。

【0027】次に、上記再結晶焼鈍後に得られた合金の薄板を、さらに1～15%、より好ましくは3～10%の板厚減少率で冷間圧延し、その後100～420℃の温度で5～650秒間低温焼鈍を行う。これは、強度、耐応力腐食割れ性およびかしめ性（耐力）を向上させるために行われるものであって、特にかしめ性は、ある形状の成形に対する材料の適応能力の比較概念の一つであり、耐力値に大きく依存する特性である。そのため、冷間圧延における板厚減少率は、1%未満では板厚の制御が困難である上、特性の向上が期待できず、15%を超えると残留内部応力が大きくなり、その後の低温焼鈍を行っても特性は向上せず、逆に耐応力腐食割れ性を低下させてしまうため、1～15%の範囲とした。

【0028】一方、低温焼鈍における焼鈍温度は、100℃未満では充分な回復が行われず、上記冷間圧延で生じた内部応力がかなり残留し、耐応力腐食割れ性および成形加工性が低下してしまい、420℃を超えると強度、耐力および硬度が低下してしまうため、100～420℃の範囲とした。また、該焼鈍温度における焼鈍時間は、5秒未満では充分な低温焼鈍の効果が現れず、650秒を超えると強度、耐力および硬度が低下する上、経済的な面からも好ましくないため、5～650秒の範囲とした。

【0029】以上詳述したような加工および熱処理、特に最終の再結晶焼鈍後の冷間圧延および低温焼鈍を行うことにより、Ni-Mn系化合物、Mn-P系化合物およびNi-P系化合物が結晶粒界および結晶粒内に均一かつ微細に分散した組織を有する銅基合金の薄板が得ら

50

れるようになる。また、この銅基合金は、強度、かしめ性（耐力）、深絞り性（エリクセン値）、耐応力腐食割れ性、成形加工性、耐摩耗性に優れているため、自動車用ラジエータ（軽量化や高信頼化などが可能である）をはじめ、各種工業用または家庭用の熱交換器の構成材料として極めて好適なものである。また、電気、電子部品用材料としても十分使用可能である。

【0030】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし本発明の範囲は、以下の実施例により制限されるものではない。

【0031】

【実施例】表1ないし3にその化学成分値（重量％）を示す合金材料（試料 No. 1～20：No. 1～6は本発明の合金の材料、No. 7～17は比較合金の材料、No.18～20は従来の合金の材料）を高周波溶解炉を用いて溶製し、40mm×40mm×140mm の鋳塊に鋳造した。なお、上記溶製は、溶解鋳造雰囲気完全に不活性ガスでシールドして行った。

【0032】

10 【表1】

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)						Ni/Mn 比	Ni/P 比	引張 強さ (kgf/mm^2)	伸び (%)	エリク セン値 (mm)	アンモニア 割れ発生 時間 (hr)	劣化し、L.C. 中での割れ 発生状態		備考
	Zn	Ni	Sn	P	Mn	Ni+Sn+Mn							300hr	800hr	
1	8.1	1.11	1.04	0.04	0.32	2.47	3.47	27.8	36.7	39.5	14.0	72以上	○	○	結晶粒径 0.025mm
2	10.2	0.98	0.87	0.05	0.43	2.28	2.28	19.6	37.6	38.8	13.7	72	○	○	結晶粒径 0.025mm
3	13.4	0.96	1.02	0.05	0.48	2.46	2.0	19.2	37.2	38.2	14.0	72	○	○	結晶粒径 0.025mm
4	14.3	0.59	0.81	0.04	0.52	1.92	1.13	14.8	36.8	37.2	13.5	72	○	○	結晶粒径 0.025mm
5	17.2	0.60	0.49	0.04	0.45	1.54	1.33	15.0	37.2	38.4	13.6	48	○	○	結晶粒径 0.025mm
6	19.3	0.53	0.34	0.03	0.47	1.34	1.13	17.7	37.5	38.2	13.4	48	○	○	結晶粒径 0.025mm
7	2.1	1.04	0.92	0.05	0.49	2.45	2.12	20.8	32.4	31.4	12.5	72以上	○	○	結晶粒径 0.025mm

11

12

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)						Ni/Mn 比	Ni/P 比	引強 さ (kgf/mm^2)	伸び (%)	エリク セン値 (mm)	アンモニア 割れ発生 時間 (hr)	劣化 L.L.C. 中での割れ 発生状態		備考
	Zn	Ni	Sn	P	Mn	Ni+Sn+Mn							300hr	800hr	
8	28.8	0.94	0.98	0.05	0.38	2.30	2.47	18.8	-	-	-	-	-	-	熱間圧延時 に割れ発生
9	19.5	0.40	0.32	0.05	1.43	2.15	0.28	20.2	36.2	32.3	11.0	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
10	13.2	-	1.05	0.04	0.41	1.46	-	-	33.1	30.2	12.4	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
11	22.4	0.87	1.37	0.03	0.23	2.47	3.78	29.0	-	-	-	-	-	-	熱間圧延時 に割れ発生
12	23.3	0.11	0.11	0.02	0.06	0.28	1.83	5.5	35.8	42.1	12.3	10	△	×	結晶粒径 0.025mm
13	19.3	1.44	1.13	0.05	0.48	3.05	3.00	28.8	-	-	-	-	-	-	熱間圧延時 に割れ発生
14	19.7	0.94	0.37	0.03	1.07	2.38	0.88	31.3	36.9	40.1	13.7	24	○	△	結晶粒径 0.025mm

13

14

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)						Ni/P 比	引強 (kgf/mm^2)	伸び (%)	エリク セン値 (mm)	アンモニア 割れ発生 時間 (hr)	劣化 L. L. C. 中での割れ 発生状態		備考
	Zn	Ni	Sn	P	Mn	Ni+Sn+Mn						300hr	800hr	
15	20.2	1.28	1.01	0.03	0.18	2.47	7.11	42.7	—	—	—	—	—	熱間圧延時 に割れ発生
16	12.8	1.21	0.34	0.02	0.32	1.87	3.78	60.5	45.2	12.8	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
17	16.4	1.01	0.91	0.04	0.56	2.48	1.80	25.3	33.5	12.1	24	○	△	結晶粒径 0.060mm
18	15.2	—	—	—	0.47	0.47	—	—	39.5	13.0	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
19	14.5	—	—	—	—	—	—	—	39.6	13.3	10	△	×	結晶粒径 0.025mm
20	20.3	—	—	—	—	—	—	—	48.3	12.8	5	×	×	結晶粒径 0.025mm

次いで、各鋳塊を面削した後40mm×40mm×15mmの大きさに切断し、この鋳片を810℃で熱間圧延して厚さ5mmの熱延板を得、得られた熱延板を1.5mmまで冷延し、500～550℃の温度で焼鈍した。焼鈍後、これを水で急冷し、さらに酸洗した後厚さ0.55mmまで冷延し、400～60*50

*0℃の温度で結晶粒径が0.025mmになるように焼鈍した。但し、No.17の試料は650℃で焼鈍し、結晶粒径を0.060mmとした。なお、結晶粒度はJIS H 0501を参考に求めた。

【0035】次に、これらの試料を0.51mmまで冷間圧延

し(加工率7.3%)、100~400℃で100~600秒間低温焼鈍を行った(No.17の試料は0.060mmの結晶粒径、それ以外の試料の結晶粒径は0.025mmとなるようにした)。低温焼鈍後、得られた板材を酸洗し、バフ研磨して表面粗さを R_{max} 1.5 μm 以下に調整した。なお、ここで得られた各試料の引張強さ、伸び、エリクセン値および耐応力腐食割れ性を調べ、その結果を表1ないし3に併記した。

【0036】引張強さ、伸びおよびエリクセン値の測定は、それぞれJIS Z 2241、およびJIS Z 2247(A法)に従って行った。耐応力腐食割れ性については、市販のアンモニア水(25~28%)を純水で薄め、約13%とした液をデシケータ底部に入れ、次いで中央部の応力が10kgf/mm²になるようにアーチ状に曲げた試験片をその保持具と共にデシケータ内に置き、常温下で保持し、各所定時間経過毎に、これらの試験片をデシケータ内より取り出し、充分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を40倍に拡大して観察し、割れ発生時間を測定した。

【0037】また、耐応力腐食割れ性の評価として、実際に自動車に使用して回収した劣化L.L.C.(ロングライフクーラント液)の中にアーチ状に曲げた試験片を浸漬し、70~90℃に保持して300時間経過後および800時間経過後に、これらの試験片を取り出し、充分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を40倍に拡大して割れ発生の有無を検査し、その結果を表1ないし3に併記した。なお、表1ないし3における丸印は、表面変色のみで割れが発生していなかったもの、三角印は、割れは発生していないが腐食が顕著であったもの、バツ印は、割れが発生していたものを示す。

【0038】上記劣化L.L.C.を用いた耐応力腐食割れ性の評価方法は、自動車用ラジエータの構成材料としての特性を判断する上で極めて信頼性の高い有効な方法である。

【0039】表1ないし3の結果より、以下のことが判明した。本発明の好ましい態様である試料No.1~No.6の合金は、引張強さ、伸び、エリクセン値、加工性および半田付け性に優れ、かつ耐応力腐食割れ性が良好であり(L.L.C.と接触する内部環境に対する耐応力腐食割れ性も良好)、しかも高価な金属の多量使用がなく安価である。そのため、自動車用ラジエータをはじめ、あらゆる熱交換器の構成材料として非常に優れた合金であることが分る。

【0040】これに対し、Znが本発明で規定する量より少ない試料No.7の試料は、強度が低い上、高価なCu含有量が多く原料費が高騰してしまうため、工業材料として不適当であることが分る。逆に、Ni、Sn、Mn、Pは本発明で規定する量であるが、Znが本発明で

規定する量よりも多い試料No.8の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい製造することができなかった。

【0041】Mnが本発明で規定する量より多く、Niの重量%に対するMnの重量%の比が本発明で規定する値より小さい試料No.9の試料は、伸びおよび耐応力腐食割れ性が劣っていることが分る。また、Niを含まない試料No.10の試料は、強度および伸びが低く、耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることがわかる。さらに、Snが本発明で規定する量より多い試料No.11の試料は、熱間圧延時に割れが発生してしまい製造することができなかった。

【0042】Ni、Sn、MnおよびPの各成分が本発明で規定する量であるが、Ni+Sn+Mn量が本発明で規定する量よりも少ない試料No.12の試料は、耐応力腐食割れ性が低いことが分る。逆に、Ni、Sn、MnおよびPの各成分が本発明で規定する量であるが、Ni+Sn+Mn量が本発明で規定する量よりも多い試料No.13の試料は、熱間圧延時に割れが発生してしまい製造することができなかった。

【0043】Niの重量%に対するMnの重量%の比率が本発明で規定する値より低い試料No.14の試料は、耐応力腐食割れ性が劣っていることが分る。また、Niの重量%に対するMnの重量%の比率が本発明で規定する値より高い試料No.15の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい、製造することができなかった。さらに、Niの重量%に対するPの重量%の比率が本発明で規定する値より高い試料No.16の試料は、耐応力腐食割れ性に劣っていることが分る。また、Zn、Ni、Sn、Mn、Pの各成分およびNi+Sn+Mn量、Ni/Mn比、Ni/P比がそれぞれ本発明で規定する量であっても、結晶粒径が大きい試料No.17の試料は、強度、伸び、耐応力腐食割れ性に劣っている。

【0044】Mnのみを含む試料No.18の試料は、強度および耐応力腐食割れ性が低いことが分る。また、Ni、Sn、MnおよびPを含まない従来の黄銅材である試料No.19および20の試料は、強度の面でも、耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることが分る。

【0045】

【発明の効果】上述のように本発明に係る銅基合金は、熱交換器、特に自動車用ラジエータの構成材料として強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性(L.L.C.と接触する内環境に対する耐応力腐食割れ性を含む)に優れた特性を有するものであり、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化、高信頼化、低コスト化に対して十分に対応できるものである。

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

WWW.DERWENT.CO.UK (English)

WWW.DERWENT.CO.JP (Japanese)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 5 - 3 1 1 2 9 5	(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER] Unexamined Japanese Patent 5-311295
(43)【公開日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 1 月 2 2 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] November 22nd, Heisei 5 (1993)
(54)【発明の名称】 熱交換器用銅基合金およびその 製造法	(54)[TITLE] The copper group alloy for heat exchangers, and its manufacturing method
(51)【国際特許分類第 5 版】 C22C 9/04 C22F 1/08 K	(51)[IPC] C22C 9/04 C22F 1/08 K
【審査請求】 未請求	[EXAMINATION REQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 4	[NUMBER OF CLAIMS] Four
【全頁数】 9	[NUMBER OF PAGES] Nine
(21)【出願番号】 特願平 4 - 1 4 2 1 2 9	(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application No. 4-142129
(22)【出願日】 平成 4 年 (1 9 9 2) 5 月 7 日	(22)[DATE OF FILING] May 7th, Heisei 4 (1992)
(71)【出願人】	(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]
【識別番号】 0 0 0 2 2 4 7 9 8	[ID CODE] 000224798

【氏名又は名称】
同和鉱業株式会社

Dowa Mining Co., Ltd. K.K.

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 山村 タイ

Yamamura Tai

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 菅原 章

Sugawara Akira

【住所又は居所】
東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(74)【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】 丸岡 政彦 Maruoka Masahiko

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

【目的】
自動車等の軽量化と、それに伴う部品材質の高信頼化という近時の業界要請に応え得る熱交換器用銅基合金およびその製造方法の提供。

[OBJECT]
Providing of the copper group alloy for heat exchangers which can respond to a present industry requirement said weight reduction, such as a motor vehicle, and the reliability increase of the component material accompanied by it, and its manufacturing method.

【構成】

重量%において、Zn:13.4%、Ni:0.96%、Sn:1.02%、Mn:0.48%、P:0.05%、Ni、Sn、Mnの合計が2.46%、Ni/Mnの重量百分率の比率が2.0、Ni/Pの重量百分率の比率が19.2、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる結晶粒度0.025mmの銅基合金は、引張強さ37.2kgf/mm²、伸び38.2%、エリクセン値14.0mmの諸特性を示し、アンモニア蒸気中および劣化L.L.C.中における耐応力腐食割れ性が良好であり、熱交換器用の構成材料として好適である。

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

重量%において、Zn:5~25%、Ni:0.1~1.5%、Sn:0.1~1.2%、Mn:0.05~1.2%、P:0.001~0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3~2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1~5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5~50の範囲であり、残部がCuおよび不可避免の不純物からなる熱交換器用銅基合金。

【請求項2】

結晶粒度が0.005~0.030mmである請求項1記載の熱交換器用銅基合金。

[SUMMARY OF THE INVENTION]

In weight% Zn:13.4%, Ni:0.96%, Sn:1.02%, 4Mn:0.48%, P:0.05%, and the sum total of Ni, Sn, and Mn 2.46%. The ratio of the weight percent of Ni/Mn is 2.0. The ratio of the weight percent of Ni/P is 19.2. The remainders are Cu and an unavoidable impurity. The copper group alloy with a crystal grain size of 0.025 mm which consists of above Tensile strength 37.2kgf/mm², 38.2% of elongation, the Ericksen value of 14.0 mm, the stress corrosion cracking-resistant property in the ammonia vapour and degradation L.L.C. is favourable.

It is suitable as a construction material for heat exchangers.

[CLAIMS]**[CLAIM 1]**

In weight%, they are Zn:5-25%, Ni:0.1-1.5%, Sn:0.1-1.2%, Mn:0.05-1.2%, and P:0.001-0.10%.

And sum total of weight% of above Ni, weight% of Sn, and weight% of Mn The ratio of the weight percent of 0.3-2.5 weight% and Ni/Mn is 1-5.

And the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The copper group alloy for heat exchangers with which the remainder consists of Cu and an unavoidable impurity.

[CLAIM 2]

The copper group alloy for heat exchangers of Claim 1 whose crystal grain size is 0.005-0.030 mm.

【請求項 3】

引張強さが 35kgf/mm² 以上およびエリクセン値が 10mm 以上である請求項 1 および 2 記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項 4】

重量%において、Zn : 5~25%、Ni : 0.1~1.5 %、Sn : 0.1~1.2%、Mn : 0.05~1.2%、P : 0.001~0.10% であり、かつ上記 Ni の重量%、Sn の重量%および Mn の重量%の合計が 0.3~2.5 重量%、Ni/Mn の重量百分率の比率が 1~5、および Ni/P の重量百分率の比率が 5~50 の範囲であり、残部が Cu および不可避免的不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1~15% の板厚減少率で冷間圧延し、100~420℃ の温度で 5~650 秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、自動車用ラジエータなど各種工業用や家庭用の熱交換器の構成材料として用いられる好適かつ信頼性に富む熱交換器用銅基合金およびその製造法に関する。

【0002】**[CLAIM 3]**

The copper group alloy for heat exchangers of Claims 1 and 2 more than 35kgf/mm², and whose Ericksen values the tensile strength is 10 mm or more.

[CLAIM 4]

A manufacturing method of the copper group alloy for heat exchangers, in which in weight%, they are Zn:5-25%, Ni:0.1-1.5%, Sn:0.1-1.2%, Mn:0.05-1.2%, and P:0.001-0.10%.

And above total of weight% of Ni, weight% of Sn, and weight% of Mn is 0.3-2.5 weight% The ratio of the weight percent of Ni/Mn is 1-5.

And the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The recrystallization of the alloy material which the remainder becomes from Cu and unavoidable impure J · J is carried out. After the last anneal of this recrystallization, it cold-rolls by 1-15% of the thickness percentage reduction.

The low neeling during 5-650 seconds is performed at 100 - 420 degree C temperature.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**[0001]****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to the copper group alloy for heat exchangers which is used as a construction material of the object for various industry and heat exchangers for home use, such as the radiator for motor vehicles, and which is rich in suitable and reliability, and its manufacturing method.

[0002]

【従来の技術】

従来より、銅基合金は自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器などに用いられてきた。自動車用ラジエータの場合、これを構成するタンク、プレート、チューブおよびフィン用材として主に用いられており、特にタンク、プレートおよびチューブについては、黄銅1種または黄銅2種といった強度と成形加工性に優れる軟質な銅基合金が用いられていた。

【0003】

近年、自動車の軽量化および材質の高信頼化が強く望まれるようになり、自動車の個々の部品についての軽量化および高信頼化が図られるようになった。しかしながら、上記自動車用ラジエータに用いられている黄銅1種または黄銅2種といった黄銅材は、脱亜鉛腐食を起こしたり、応力腐食割れを起こしたりすることがあるため、信頼性の面で問題があった。また軽量化に対しては、必要とする成形加工性を満足した上で、さらに強度向上が強く求められてきた。

【0004】

黄銅材を部材として用いた自動車用ラジエータに起こる脱亜鉛腐食や応力腐食割れは、次に挙げる事由によるものと考えられる。通常、ラジエータは空気により強制的に冷却するところか

[PRIOR ART]

Conventionally, the copper group alloy has been used for the radiator for motor vehicles, the object for various industry, or the domestic heat exchanger.

In the case of the radiator for motor vehicles, it is mainly used as the tank which composes this, a plate, a tube, and fin material. Especially about the tank, the plate, and the tube, the soft copper group alloy which is excellent in strength and the moldability called 1 kind of brass or 2 kinds of brass was used.

[0003]

In recent years, the weight reduction of a motor vehicle and the reliability increase of a material come to be desired strongly, and the weight reduction about each component of a motor vehicle and a reliability increase came to be attained.

However, a brass material said 2 kinds of 1 kind of brass or brass used for the radiator for above motor vehicles generates a dezincification.

Moreover, since the stress corrosion cracking may be generated, there was a problem in the viewpoint of reliability.

Moreover to the weight reduction, it is as follows.

After satisfying the moldability to need, it has been further required for the improvement in strength strongly.

[0004]

It is considered that the dezincification and the stress corrosion cracking which occur to the radiator for motor vehicles using the brass material as a member are based on the next reason.

Corrosion produces a radiator from the place forcedly cooled with air by SO₂, NO_x, Cl₂ gas,

ら、空気中の SO_2 、 NO_x および Cl_2 ガスなどにより腐食が生じる。また、エンジンルーム内への融雪材(NaCl 等)の追入や水分の追入により、腐食しやすい環境がつけられている。さらに、ラジエータ内部には冷却媒体が還流しており、長期間にわたって使用していると、腐食生成物や汚れが発生し、これらの発生および蓄積によって生じる通気差電池や、還流している液体による衝撃腐食などによって脱亜鉛腐食、粒界腐食または孔食等が内側から生じることなどからラジエータの寿命を低下させていた。

【0005】

また、上記ラジエータ内におけるロングライフクーラント液(L.L.C.)は、液中含有されている防錆剤濃度の低下や、溶出した金属イオンによる腐食のため、交換頻度を高くする必要があった。さらにまた、ラジエータ各部は、成形加工による残留応力や、組立時におけるかしめ等の応力が、腐食環境とあいまって応力腐食割れを生じてしまい、液漏れ等の重大な欠陥を引き起こすことがあった。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上述従来の技術の問題点を解決し、耐応力腐食割れ性などの耐食性に優れ、かつ、

etc. in air usually.

Moreover, the environment which is easy to corrode is built by the addition of the de-icing material (NaCl etc) into an engine room, and the addition of water.

Furthermore, a cooling medium is refluxing inside a radiator.

When using it for a long period of time, a corrosion product and stain is generated.

A dezincification, an intergranular corrosion, or pitting corrosion arises from an inner side by the aeration cell produced by these generation and accumulation, the impingement attack by the liquid currently refluxed, etc. The life span of a radiator was made to reduce by these reasons.

[0005]

Moreover, the long life coolant liquid in an above radiator (L.L.C.) needed to make exchange frequency high for a reduction of the rust preventive agent concentration contained in the liquid, and the corrosion by the metal ion which eluted.

Furthermore again, stress of each part of a radiator, such as the residual stress by the forming process and the caulking at the time of an assembly, together with a corrosive environment, and it waits for it, and it produces the stress corrosion cracking. Serious defects, such as a liquid spill, might be caused.

[0006]**[PROBLEM ADDRESSED]**

This invention solves the trouble of an above-mentioned PRIOR ART.

It aims at providing the cheap copper group alloy for heat exchangers which was excellent in corrosion resistance, such as stress corrosion

強度、耐力、成形加工性および半田付け性に優れた安価な熱交換器用銅基合金およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】
本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、従来の黄銅材に含まれるZn成分を規制すると共に、Ni、Sn、MnおよびPを規制した割合で適量添加することにより、黄銅の耐食性、特に耐応力腐食割れ性を大幅に改善し、併せて強度や耐力、成形加工性などの特性を向上させ得ることを見出し、本発明を達成することができた。

【0008】

すなわち、本発明は第一に、重量%において、Zn: 5~25%、Ni: 0.1~1.5%、Sn: 0.1~1.2%、Mn: 0.05~1.2%、P: 0.001~0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3~2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1~5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5~50の範囲であり、残部がCuおよび不可避免的不純物からなる熱交換器用銅基合金を提供するものである。

【0009】

また、上記熱交換器用銅基合金

cracking-resistant property, and was excellent in strength, a resistance, the moldability, and soldering property, and its manufacturing method.

[0007]

[SOLUTION OF THE INVENTION]

These inventors researched zealously, in order to solve an above subject.

While regulating Zn component contained in the conventional brass material, suitable amount addition is carried out at a ratio which regulated Ni, Sn, Mn, and P. This improves sharply the corrosion resistance of brass, especially stress corrosion cracking-proof property.

It was able to find out that characteristics, such as strength, and a resistance, the moldability, etc., might be improved collectively, and this invention could be attained.

[0008]

That is, this invention is set in the first place at weight%. Zn: 5-25%, Ni: 0.1-1.5%, Sn: 0.1-1.2%, Mn: 0.05-1.2%, P: 0.001-0.10%.

And weight% of above Ni, the sum total of weight% of Sn and weight% of Mn is 0.3-2.5 weight%. The ratio of the weight percent of Ni/Mn is 1-5.

And the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The copper group alloy for heat exchangers with which the remainder consists of Cu and an unavoidable impurity is provided.

[0009]

Moreover, the copper group alloy for above heat exchangers can be obtained as an alloy whose

は、結晶粒度が 0.005 ~ 0.030mm の合金として得ることが可能であり、この条件が満たされるときは熱交換器用銅基合金としてさらに好ましいものとなる。また、引張強さが 35kgf/mm² 以上の合金として得ることが可能である。さらにまた、エリクセン値が 10mm 以上の合金として得ることが可能である。

【0010】

本発明は第二に、重量%において、Zn: 5~25%、Ni: 0.1~1.5%、Sn: 0.1~1.2%、Mn: 0.05~1.2%、P: 0.001~0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が 0.3~2.5 重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が 1~5、およびNi/Pの重量百分率%の比率が 5~50 の範囲であり、残部がCuおよび不可避的不純物からなる合金材料を再結晶化し、この再結晶の最終焼鈍後、1~15%の板厚減少率で冷間圧延し、100~420℃の温度で 5~650 秒間低温焼鈍を行うことを特徴とする熱交換器用銅基合金の製造法を提供するものである。

【0011】**【作用】**

本発明の合金成分の限定理由および作用を以下に説明する。

【0012】

crystal grain size is 0.005-0.030 mm. When this condition is fulfilled, it will be still preferable as a copper group alloy for heat exchangers.

Moreover, it can obtain as an alloy whose tensile strength is more than 35kgf/mm².

Furthermore an Ericksen value can obtain as an alloy of 10 mm or more again.

[0010]

This invention is secondarily set to weight%. Zn: 5-25%, Ni: 0.1-1.5%, Sn: 0.1-1.2%, Mn: 0.05-1.2%, P: 0.001-0.10%.

And weight% of above Ni, the sum total of weight% of Sn and weight% of Mn is 0.3-2.5 weight%. The ratio of the weight percent of Ni/Mn is 1-5.

And the ranges of the ratio of weight percent % of Ni/P are 5-50.

The recrystallization of the alloy material which the remainder becomes from Cu and an unavoidable impurity was carried out, and this recrystallization carried out the last anneal. After that, it cold-rolls by 1-15% of the thickness percentage reduction.

The low neeling during 5-650 seconds is performed at 100 - 420 degree C temperature.

The manufacturing method of the copper group alloy for heat exchangers characterized by the above-mentioned is provided.

[0011]**[EFFECT]**

The limit theorem means of the alloy content of this invention and an effect are explained below.

[0012]

Znは、強度、成形加工性および半田付け部の耐熱密着性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてZn含有量が5%未満では充分でなく、25%を超えるとNi、Sn、Mn、P存在下であっても脱亜鉛腐食や応力腐食割れを起こしやすくなってしまいます。

(また、Ni、Sn、Mn、Pの存在下でZn含有量が25%を超えると熱間圧延時にサイド割れを生じやすくなる。)そのため、本発明におけるZnの含有量は5~25重量%の範囲とした。

[0013]

Niは、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてNi含有量が0.1%未満では充分でなく、1.5%を超えると加工性が悪くなってしまいます。そのため、本発明におけるNiの含有量は0.1~1.5重量%の範囲とした。

[0014]

Snは、強度、耐脱亜鉛腐食性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてSn含有量が0.1%未満では充分でなく、1.2%を超えると熱間加工性が悪化してしまう。そのため、本発明におけるSnの含有量は0.1~1.2重量%の範囲とした。

[0015]

Zn has the effect which improves strength, the moldability, and heat resistance adhesion of a soldering part.

In weight%, these effects are not enough, if Zn content is 5 % less. When exceeding 25%, even when it is Ni, Sn, Mn, and P presence, it becomes easy to generate a dezincification and the stress corrosion cracking.

(Again, when Zn content exceeds 25% in presence of Ni, Sn, Mn, and P, it becomes easy to produce a side crack at the time of a hot rolling.)

Therefore, the content of Zn in this invention was made into the range of 5-25 weight%.

[0013]

Ni has the effect which improves strength, a resistance, heat resistance, and stress corrosion cracking-resistant property.

In weight%, these effects are not enough, if Ni content is 0.1 % less. Workability will become bad if 1.5% is exceeded.

Therefore, the content of Ni in this invention was made into the range of 0.1-1.5 weight%.

[0014]

Sn has the effect which improves strength, dezincification-resistant property, and stress corrosion cracking-resistant property.

If Sn content is 0.1 % less, and these effects are not enough in weight% and 1.2% is exceeded, hot working property will aggravate.

Therefore, the content of Sn in this invention was made into the range of 0.1-1.2 weight%.

[0015]

Mnは、強度および耐応力腐食割れ性を向上させる効果の他、耐摩耗性を向上させる効果を有している。この耐摩耗性を向上させる効果は、自動車用ラジエータの構成材料とした場合におけるL. L. C. と接する内環境に対して特に有効である。これらの効果は、重量%において0.05%未満では充分でなく、1.2%を超えると加工性が悪化してしまう。そのため、本発明におけるMnの含有量は0.05～0.2重量%の範囲とした。

【0016】

また、上記NiとSnとの共添により、劣化したL. L. C.

(実際に自動車に使用して劣化したL. L. C. を回収したもので、防錆剤が減少していると共に、溶出金属の量が顕著である) 中での耐応力腐食割れ性を向上させる効果を示すようになり、この効果は、Mnの添加によりさらに顕著に発現するようになる。すなわち、Ni、SnおよびMnの共添により、特に劣化したL. L. C. と接触する内環境に対して優れた耐応力腐食割れ性および耐摩耗性を示すようになるのである。これらの効果は、重量%においてNi、SnおよびMnの合計量が0.3%未満では充分でなく、2.5%を超えると成形加工性に問題が生じてしまう。そのため、本発明におけるNiの含有量、Snの含有量およびMnの含有量の合計は0.3～2.5重量%の範囲とした。

Mn has the effect which improves wear resistance besides the effect which improves strength and stress corrosion cracking-resistant property.

The effect which raises this antiwear quality is especially effective to the following environments. The environment of the inside which touches L.L.C. when making the construction material of the radiator for motor vehicles.

In weight%, these effects are not enough, if it is 0.05 % less. If 1.2% is exceeded, workability will aggravate.

Therefore, the content of Mn in this invention was made into the range of 0.05-0.2 weight%.

[0016]

Moreover, by adding both above Ni and Sn comes to show the effect which raises stress corrosion cracking-proof property in the inside of L.L.C. which deteriorated. (It is that which is recovered L.L.C. which actually used it for the motor vehicle and deteriorated, and while a rust preventive agent is reducing, the quantity of an elution metal is remarkable)

This effect becomes still remarkable when Mn is added.

That is, especially by adding both Ni, Sn, and Mn comes to show the outstanding stress corrosion cracking-proof property and the outstanding antiwear quality with respect to an environment, while contacting with L.L.C. which deteriorated.

In weight%, these effects are not enough, if the total amount of Ni, Sn, and Mn is 0.3 % less. If 2.5% is exceeded, a problem will be generated in the moldability.

Therefore, sum total of the content of Ni, the content of Sn, and the content of Mn in this invention was made into the range of 0.3-2.5 weight%.

【0017】

Pは、溶解鑄造性、耐脱亜鉛腐食性および耐力を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてP含有量が0.001%未満では充分でなく、0.10%を超えると応力腐食割れを起こしやすくなり、また、熱間加工性も低下する。そのため、本発明におけるPの含有量は0.001~0.10重量%の範囲とした。

【0018】

また、Ni、Sn、MnおよびPの共添により、主にNi-P系化合物（他にNi-Mn系、Mn-P系化合物）が形成され、これらが結晶粒界および粒内に均一かつ微細に分散し、次のような効果を示すようになる。Ni-Mn系化合物およびMn-P系化合物は、成形加工性、耐応力腐食割れ性および耐摩耗性（特に劣化L.L.C.と接触する内環境に対して耐応力腐食割れ性、耐摩耗性）などを向上させる効果を示し、Ni-P系化合物は、強度、耐力、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を示す他、再結晶化時における結晶粒の微細化に寄与するようになる。

【0019】

上記の効果を有効に発現させるためには、Ni/Mnの重量百分率の比率、およびNi/Pの重量百分率の比率を適切に制御する必要がある。すなわち、Ni/Mnの重量百分率の比率は、1未満では上記効果が充

【0017】

P has the effect which raises the dissolution fluidity, dezincification-proof property, and a resistance. In weight%, these effects are not enough, if P content is 0.001 % less. If 0.10% is exceeded, it becomes easy to generate the stress corrosion cracking.

Moreover, hot working property also reduces.

Therefore, the content of P in this invention was made into the range of 0.001-0.10 weight%.

【0018】

Moreover, Ni-P group compound mainly forms (others are Ni-Mn group and Mn-P group compound by adding both Ni, Sn, Mn, and P). These disperse uniformly and minutely in a grain boundary and a grain.

The following effects come to be shown.

A Ni-Mn group compound and Mn-P group compound show the effect which raises the moldability, stress corrosion cracking-proof property, an antiwear quality, etc. (Especially the stress corrosion cracking-proof property with respect to the environment of the inside contacted with deterioration L.L.C., antiwear quality)

Ni-P group compound shows the effect which improves strength, a resistance, heat resistance, and stress corrosion cracking-resistant property, and also it comes to contribute it to the miniaturisation of the crystal grain at the time of a recrystallization.

【0019】

In order to make an above-mentioned effect express effectively, the ratio of the weight percent of Ni/Mn and the ratio of the weight percent of Ni/P need to be controlled adequately.

Namely, if it is less than one, an above effect does not express sufficiently the ratio of the weight percent of Ni/Mn. If 5 is exceeded, a

分に発現せず、5を超えると特性が低下してしまうため、本発明におけるNi/Mnの重量百分率の比率は1~5の範囲とした。一方、Ni/Pの重量百分率の比率は5~50の範囲の場合に上記効果が最も有効に発現されることが確認されている。

【0020】

Ni、Sn、MnおよびP含有量とZn含有量との間には密接な関係があり、Zn含有量が低下すると脱亜鉛腐食や応力腐食割れの感受性は低下するが、強度不足になるためNi、Sn、MnおよびP量を多くしなければならない。しかしながらNi、Sn、MnおよびP含有量を多くすると、鑄造時の湯流れ性の低下、熱間および冷間加工時の変形抵抗の増大や変形能の低下、または熱処理時の被膜形成等が起こるため、製造上不利となってしまう。したがって、Ni、Sn、MnおよびP量が最も少なく(Ni: 0.1~1.5重量%、Sn: 0.1~1.2重量%、Mn: 0.05~1.2重量%およびP: 0.001~0.10重量%、かつNi、SnおよびMnの重量%の合計が0.3~2.5重量%、Niの重量%に対するMnの重量%の比率が1~5、およびNiの重量%に対するPの重量%の比率は5~50の範囲)、かつ特性を満足するZn量(5~25重量%)が最適含有量なのである。

【0021】

property will reduce. Therefore, the ratio of the weight percent of Ni/Mn in this invention was made into the range of 1-5.

On the other hand, as for the ratio of the weight percent of Ni/P, it is confirmed that an above effect is expressed most effectively in the case of the range of 5-50.

[0020]

There is a relationship between Ni, Sn, Mn and P content, and Zn content closely.

When Zn content reduces, the sensitivity of a dezincification or the stress corrosion cracking will reduce.

However, since it consists of a strength insufficiency, the amount of P and Ni, Sn, and Mn must be increased.

However, if Ni, Sn, Mn, and P content are increased, increase of a reduction of the fluidity property at the time of casting, a hot, and the deformation resistance at the time of cold working, a reduction of a deformability, or the film formation at the time of heat processing will happen. Therefore, it will be disadvantageous on manufacture.

Therefore, Ni, Sn, Mn, and P quantity are the fewest. (Ni:0.1-1.5 weight%, Sn:0.1-1.2 weight%, Mn:0.05-1.2 weight%, and P:0.001-0.10 weight%, and the sum total of weight% of Ni, Sn, and Mn 0.3-2.5 weight%, the ratio of weight% of Mn with respect to weight% of Ni is 1-5, and the ratio of weight% of P with respect to weight% of Ni is the range of 5-50) and the amount (5-25 weight%) of Zn which satisfies a property satisfied is an optimum content.

[0021]

結晶粒度は、細かい程強度および耐応力腐食割れ性が向上するが、逆に深絞り、張出し成形加工性が低下してしまうため0.005mm以上が望ましい。しかしながら、結晶粒度が0.030mmを超えると強度および耐応力腐食割れ性が著しく低下し、成形加工後の肌荒れが起こりやすくなってしまう。そのため、本発明における結晶粒度は0.005～0.030mmの範囲とした。

【0022】

ラジエータのタンク、プレート、フィンの薄肉化に対応するためには、引張強さ35kgf/mm²以上、エリクセン値10mm以上であることが必要であり、近時の軽量化の要求に対しては、引張強さ36kgf/mm²以上、エリクセン値11mm以上であることが好ましい。また、ラジエータの軽量化を達成するためには、強度と成形加工性が共に良くなるようにする必要がある。なお、前述した耐食性の向上は、薄肉化を可能とするものである。

【0023】

上述のような成分組成に調整した本発明の銅基合金は、まず初めに、Ni-P系化合物の形成、他にNi-Mn系、Mn-P系化合物の形成、ならびに固溶Ni、固溶Snおよび固溶Mnの効果によって結晶粒界におけるZnおよび不純物の偏析を抑制することにより、耐応力腐食割れ性の大幅な向上を図って

Strength and its stress corrosion cracking-resistant property improve so that a crystal grain size is fine.

However, in order that a deep drawing and the overhang moldability may reduce conversely, 0.005 mm or more is desirable.

However, if a crystal grain size exceeds 0.030 mm, strength and stress corrosion cracking-proof property will reduce remarkably.

The rough skin after a forming process becomes easy to occur.

Therefore, the crystal grain size in this invention was made into the range of 0.005-0.030 mm.

[0022]

In order to cope with thinned the tank of a radiator, fin, a plate, they need to be tensile strength 35kgf / mm² or more, and Ericksen value 10 mm or more.

To the requirement of present weight reduction, it is as follows.

It is preferable that tensile strength is more than 36kgf/mm², Ericksen value is 11 mm or more.

Moreover, in order to attain the weight reduction of a radiator, strength and the moldability need to be made to become better.

In addition, an improvement of corrosion resistance mentioned above enables thin-ization.

[0023]

The copper group alloy of this invention adjusted to the above component compositions is aiming at the large improvement in stress corrosion cracking-proof property as follows. First, the Ni-Mn group furthermore a formation of Ni-P group compound, a formation of Mn-P group compound, And segregation of Zn and the impurity in a grain boundary is suppressed according to the effect of solution Ni, solution Sn, and solution Mn.

Therefore, it can make as the material which

いる。そのため、近時のラジエータのタンク、プレート、フィンに要求される諸特性を具備した材料とすることができる。また、上記諸特性は、鋳片から熱間圧延工程と冷間圧延工程を経て所望の板厚にまで加工する際の製造条件を適切にコントロールすることにより、有利に発現させることができる。以下に本発明の銅基合金の製造法の詳細を説明する。まず、重量%において、Zn: 5~25%、Ni: 0.1~1.5%、Sn: 0.1~1.2%、B: 0.05~1.2、P: 0.001~0.10%であり、かつ上記Niの重量%、Snの重量%およびMnの重量%の合計が0.3~2.5重量%、Ni/Mnの重量百分率の比率が1~5、およびNi/Pの重量百分率の比率が5~50の範囲であり、残部がCuおよび不可避免的不純物からなる合金材料を、溶解鋳造して鋳片（鋳塊）を作製する。なお、この溶解鋳造は不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。次いで、この鋳片を熱間圧延して熱圧板を作製し、脱スケールを行う。

【0024】

次に、冷間圧延によって所要の板厚減少を行った後、中間焼鈍を行い再結晶を得る。なお、この中間焼鈍における焼鈍温度は、400℃未満の温度では充分な焼鈍が行われず、最終特性における耐応力腐食割れ性が低くなってしまい、650℃を超える温度では短時間で結晶粒径が粗大化し、最終焼鈍後の特性

comprised the various characteristics required of the tank of a present radiator, a plate, and a fin.

Moreover, above various characteristics can be made to express advantageously by controlling adequately the production conditions at the time of processing from a cast piece even to a desired thickness through a hot rolling process and a cold rolling process.

The detail of the manufacturing method of the copper group alloy of this invention is explained below.

First, in weight%, Zn:5-25% and Ni: 0.1-1.5%, Sn:0.1-1.2%, and B:0.05-1.2 and P:0.001-0.10%.

And above the sum total of weight% of Ni, weight% of Sn, and weight% of Mn is 0.3-2.5 weight% The ratio of the weight percent of Ni/Mn is 1-5.

And the ranges of the ratio of the weight percent of Ni/P are 5-50.

The remainder carries out melt casting of the alloy material which consists of Cu and an unavoidable impurity, and produces a cast piece (cast).

In addition, it is preferable to perform this melt casting in inert gas atmosphere.

Subsequently, the hot rolling of this cast piece is carried out, and a hot pressure board is produced.

A descaling is performed.

[0024]

Next, after cold rolling performs required thickness reduction, an intermediate annealing is performed and recrystallization is obtained.

In addition, anneal with the annealing temperature sufficient at the temperature of less than 400 degree C in this intermediate annealing is not performed, but the stress corrosion cracking-proof property in the last property becomes low. At the temperature exceeding 650 degree C, the diameter of a crystal grain makes it big and rough in a short

が劣化してしまうため、400～650℃が好ましい。また、該温度範囲での焼鈍時間は、10分未満では十分に歪みを取り除くことが難しいことから後の冷間圧延工程が困難になり、600分を超えると結晶粒が粗大化する上、経済性を悪化させるため、10～600分間の範囲が好ましい。

【0025】

中間焼鈍後、得られた再結晶物を、20～70%の板厚減少率で最終板厚まで冷間圧延を行う。これは、板厚減少率が20%未満では加工によって付与される残留内部応力が小さすぎて、後の再結晶の最終焼鈍工程後の最終特性における強度および硬度が充分に向上しなくなり、70%を超えると圧延の集合組織の発達により、機械的性質に方向性（異方性）を有してしまい、これによって成形性を低下させると共に残留内部応力が大きくなるため、後の再結晶の最終焼鈍工程において十分な処理を行うことができず、耐応力腐食割れ性を低下させてしまうためである。

【0026】

次いで、冷間圧延後の再結晶を、400～700℃の温度で1～300分間焼鈍を行う。上記焼鈍温度は、400℃未満では十分な焼鈍を行うことができず、特性、耐応力腐食割れ性および成形性が低下し、700℃を超える温度では、所望の結晶

time.

Since the property after the last anneal deteriorates, 400-650 degree C is preferable. Moreover, it is hard to remove a distortion sufficiently, if the anneal time in this temperature range is less than 10 minutes. From these, a latter cold rolling process consists difficult.

Since economical efficiency is worsened when exceeding 600 minutes and a crystal grain will make it big and rough, the range for 10 - 600 minutes is preferable.

[0025]

After an intermediate annealing, Obtained recrystallization is cold-rolled to the last thickness by 20-70% of the thickness percentage reduction.

If a thickness percentage reduction is 20 % less, this has the too small residual internal stress provided by the processing, and strength and the hardness in the last characteristics after the last anneal process of recrystallization of back stop it improving sufficiently.

If 70% is exceeded, by the growth of the texture of a rolling, it has orientation (anisotropy) in a mechanical capability. While making moldability reduce by this, a residual internal stress becomes large. Therefore, it is for unable to perform sufficient treatment in the last anneal process of recrystallization of back, but making stress corrosion cracking-proof property reduce.

[0026]

Subsequently, the anneal during 1-3 00 minutes is performed the recrystallization after cold rolling at the temperature of 400-700 degree C. If it is less than 400 degree C, an above annealing temperature cannot perform sufficient anneal, but a property, stress corrosion cracking-proof property, and moldability reduce.

In order that the diameter of a desired crystal grain may not be obtained but strength, a resistance, hardness, and stress corrosion

粒径が得られず（結晶粒径が大きくなる）、強度、耐力、硬度および耐力腐食割れ性が低下してしまうため、400～700℃の範囲が好ましい。また、この温度範囲における焼鈍時間は、1分未満では十分な焼鈍を行うことができず、前工程である冷間圧延工程において生じた内部応力をかなり残留した状態となり、成形加工性、耐力腐食割れ性が低下してしまい、300分を超えるような長時間では経済性を損なってしまうため、1～300分の範囲が好ましい。

【0027】

次に、上記再結晶焼鈍後に得られた合金の薄板を、さらに1～15%、より好ましくは3～10%の板厚減少率で冷間圧延し、その後100～420℃の温度で5～650秒間低温焼鈍を行う。これは、強度、耐力腐食割れ性およびかしめ性（耐力）を向上させるために行われるものであって、特にかしめ性は、ある形状の成形に対する材料の適応能力の比較概念の一つであり、耐力値に大きく依存する特性である。そのため、冷間圧延における板厚減少率は、1%未満では板厚の制御が困難である上、特性の向上が期待できず、15%を超えると残留内部応力が大きくなり、その後の低温焼鈍を行っても特性は向上せず、逆に耐力腐食割れ性を低下させてしまうため、1～15%の範囲とした。

【0028】

cracking-proof property may reduce at the temperature exceeding 700 degree C, the range which is 400-700 degree C is preferable (the diameter of a crystal grain becomes large). Moreover, if it is less than 1 minute, the anneal time in this temperature range cannot perform sufficient anneal, but will be in the state where the internal stress produced in the cold rolling process which is a previous process was remained considerably.

The moldability and stress corrosion cracking-proof property reduce. In the long time which exceeds 300 minutes, in order to impair economical efficiency, the range for 1-300 minutes is preferable.

[0027]

It is 1-15% the thin plate of the alloy next obtained after the above recrystallization anneal further. It cold-rolls by 3-10% of the thickness percentage reduction more preferable.

After that, the low neeling during 5-650 seconds is performed at the temperature of 420 degree C of 100-.

This is performed in order to improve strength, stress corrosion cracking-resistant property, and caulking property (resistance), comprised such that in particular caulking property is one of the comparison concept of the adaptive capability of the material with respect to a moulding of a certain shape.

It is the characteristics for which it depends on resistance value greatly.

Therefore, if the thickness percentage reduction in cold rolling is a less than 1%, a control of a thickness cannot anticipate the improvement in a property a difficult top. If 15% is exceeded, even when a residual internal stress will become large and will perform a subsequent low neeling, a property will not improve but will make stress corrosion cracking-proof property reduce conversely. Therefore, it made 1-15% of the range.

[0028]

一方、低温焼鈍における焼鈍温度は、100℃未満では十分な回復が行われず、上記冷間圧延で生じた内部応力がかなり残留し、耐応力腐食割れ性および成形加工性が低下してしまい、420℃を超えると強度、耐力および硬度が低下してしまうため、100～420℃の範囲とした。また、該焼鈍温度における焼鈍時間は、5秒未満では十分な低温焼鈍の効果が現れず、650秒を超えると強度、耐力および硬度が低下する上、経済的な面からも好ましくないため、5～650秒の範囲とした。

【0029】

以上詳述したような加工および熱処理、特に最終の再結晶焼鈍後の冷間圧延および低温焼鈍を行うことにより、Ni-Mn系化合物、Mn-P系化合物およびNi-P系化合物が結晶粒界および結晶粒内に均一かつ微細に分散した組織を有する銅基合金の薄板が得られるようになる。また、この銅基合金は、強度、かしめ性（耐力）、深絞り性（エリクセン値）、耐応力腐食割れ性、成形加工性、耐摩耗性に優れているため、自動車用ラジエータ（軽量化や高信頼化などが可能である）をはじめ、各種工業用または家庭用の熱交換器の構成材料として極めて好適なものである。また、電気、電子部品用材料としても十分使用可能である。

【0030】

以下、実施例により本発明をさ

On the other hand, if the annealing temperature in a low neeling is less than 100 degree C, sufficient recovery is not performed but the internal stress produced with above cold rolling remains considerably.

Stress corrosion cracking-proof property and the moldability reduce. Since strength, a resistance, and hardness reduced when 420 degree C was exceeded, it made the range of 100 - 420 degree C.

Moreover, if the anneal time in this annealing temperature is less than 5 seconds, the effect of sufficient low neeling does not appear. It is not preferable from an economical surface if 650 seconds is exceeded, when strength, a resistance, and hardness will reduce. Therefore, it made the range for 5-650 seconds.

[0029]

The process which was explained in full detail above and heat processing especially the cold rolling after the last recrystallization anneal, and a low neeling are performed. As a result, the thin plate of the copper group alloy which has the structure in which Ni-P group compound, Ni-Mn group compound, Mn-P group compound are dispersing uniformly and minutely in a grain and a crystal grain is obtained.

Moreover, this copper group alloy is excellent in strength, caulking property (resistance), a deep drawability (Ericksen value), stress corrosion cracking-proof property, the moldability, and the antiwear quality. Therefore, as the construction material of the radiator for motor vehicles (weight reduction, a reliability increase, etc. are made), and the heat exchanger of the object for various industry, or home use, it is very suitable.

Moreover, sufficient use can be carried out also as an electrical, electronic component material.

[0030]

Hereafter, an Example explains this invention

らに詳細に説明する。しかし本
発明の範囲は、以下の実施例に
より制限されるものではない。

further in detail.

However the range of this invention is not
limited by the following Examples.

【0031】

[0031]

【実施例】

表1ないし3にその化学成分値
(重量%)を示す合金材料(試
料 No. 1~20: No. 1~6は
本発明の合金の材料、No. 7~
17は比較合金の材料、No. 18~
20は従来の合金の材料)を高
周波溶解炉を用いて溶製し、
40mm×40mm×140mmの鋳塊
に鋳造した。なお、上記溶製は、
溶解鋳造雰囲気完全に不活性
ガスでシールドして行った。

[Example]

The melting of the alloy material which shows
the chemical composition value (weight%) is
carried out to 3 - Table 1 using a high-frequency
smelting furnace. (Sample No.1-20: No.1-6 is
the material of the alloy of this invention. No.7-
17 are the material of a comparison alloy.
No.18-20 are the material of the conventional
alloy.)

It casted to the 40 mm * 40 mm * 140 mm
cast.

In addition, the above melting shielded the
melt casting atmosphere by the inert gas
completely, and performed it.

【0032】

[0032]

【表1】

[Table 1]

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)						Ni/Mn 比	Ni/P 比	引張 強さ (kgf/ mm ²)	伸び (%)	エリク セン値 (mm)	アンモニア 割れ発生 時間 (hr)	劣化 L. L. C. 中での割れ 発生状態		備考
	Zn	Ni	Sn	P	Mn	Ni+Sn+Mn							300hr	800hr	
1	8.1	1.11	1.04	0.04	0.32	2.47	3.47	27.8	36.7	39.5	14.0	72以上	○	○	結晶粒径 0.025mm
2	10.2	0.98	0.87	0.05	0.43	2.28	2.28	19.6	37.6	38.8	13.7	72	○	○	結晶粒径 0.025mm
3	13.4	0.96	1.02	0.05	0.48	2.46	2.0	19.2	37.2	38.2	14.0	72	○	○	結晶粒径 0.025mm
4	14.3	0.59	0.81	0.04	0.52	1.92	1.13	14.8	36.8	37.2	13.5	72	○	○	結晶粒径 0.025mm
5	17.2	0.60	0.49	0.04	0.45	1.54	1.33	15.0	37.2	38.4	13.6	48	○	○	結晶粒径 0.025mm
6	19.3	0.53	0.34	0.03	0.47	1.34	1.13	17.7	37.5	38.2	13.4	48	○	○	結晶粒径 0.025mm
7	2.1	1.04	0.92	0.05	0.49	2.45	2.12	20.8	32.4	31.4	12.5	72以上	○	○	結晶粒径 0.025mm

JP5-311295-A



【 0 0 3 3 】

[0033]

【表 2】

[Table 2]

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)						Ni/Mn 比	Ni/P 比	引 張 強 さ (kgf/mm^2)	伸 び (%)	エリク セン値 (mm)	アンモニア 割れ発生 時 間 (hr)	劣化 L.L.C. 中での割れ 発生状態		備 考
	Zn	Ni	Sn	P	Mn	Ni+Sn+Mn							300hr	800hr	
8	28.8	0.94	0.98	0.05	0.38	2.30	2.47	18.8	-	-	-	-	-	-	熱間圧延時 に割れ発生
9	19.5	0.40	0.32	0.05	1.43	2.15	0.28	20.2	36.2	32.3	11.0	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
10	13.2	-	1.05	0.04	0.41	1.45	-	-	33.1	30.2	12.4	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
11	22.4	0.87	1.37	0.03	0.23	2.47	3.78	29.0	-	-	-	-	-	-	熱間圧延時 に割れ発生
12	23.3	0.11	0.11	0.02	0.06	0.28	1.83	5.5	35.8	42.1	12.3	10	△	×	結晶粒径 0.025mm
13	19.3	1.44	1.13	0.05	0.48	3.05	3.00	28.8	-	-	-	-	-	-	熱間圧延時 に割れ発生
14	19.7	0.94	0.37	0.03	1.07	2.38	0.88	31.3	36.9	40.1	13.7	24	○	△	結晶粒径 0.025mm

JP5-311295-A



【 0 0 3 4 】

[0034]

【表 3】

[Table 3]

試料 No	銅基合金の化学成分値 (wt%)						Ni/P 比	引強 さ (kgf/mm^2)	伸び (%)	エリク セン値 (mm)	アンモニア 割れ発生 時間 (hr)	劣化 L.L.C. 中での割れ 発生状態		備考
	Zn	Ni	Sn	P	Mn	Ni+Sn+Mn						300hr	800hr	
15	20.2	1.28	1.01	0.03	0.18	2.47	7.11	42.7	-	-	-	-	-	熱間圧延時 に割れ発生
16	12.8	1.21	0.34	0.02	0.32	1.87	3.78	60.5	45.2	12.8	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
17	16.4	1.01	0.91	0.04	0.56	2.48	1.80	25.3	33.5	12.1	24	○	△	結晶粒径 0.060mm
18	15.2	-	-	-	0.47	0.47	-	-	39.5	13.0	24	○	△	結晶粒径 0.025mm
19	14.5	-	-	-	-	-	-	-	39.6	13.3	10	△	×	結晶粒径 0.025mm
20	20.3	-	-	-	-	-	-	-	48.3	12.8	5	×	×	結晶粒径 0.025mm

次いで、各鋳塊を面削した後 40mm×40mm×15mm の大きさに切断し、この鋳片を 810℃で熱間圧延して厚さ 5mm の熱延板を得、得られた熱延板を 1.5mm まで冷延し、500 ~ 550 °C の温度で焼鈍した。焼鈍後、これを水で急冷し、さらに酸洗した後厚さ 0.55mm まで冷延し、400 ~ 600 °C の温度で結晶粒径が 0.025mm になるように焼鈍した。但し、No.17 の試料は 650℃で焼鈍し、結晶粒径を 0.060mm とした。なお、結晶粒度は JIS H 0501 を参考にして求めた。

【0035】

次に、これらの試料を 0.51mm まで冷間圧延し（加工率 7.3%）、100 ~ 400℃で 100 ~ 600 秒間低温焼鈍を行った（No.17 の試料は 0.060mm の結晶粒径、それ以外の試料の結晶粒径は 0.025mm となるようにした）。低温焼鈍後、得られた板材を酸洗し、バフ研磨して表面粗さを $R_{max} \ 1.5 \ \mu m$ 以下に調整した。なお、ここで得られた各試料の引張強さ、伸び、エリクセン値および耐応力腐食割れ性を調べ、その結果を表 1 ないし 3 に併記した。

【0036】

引張強さ、伸びおよびエリクセ

Subsequently, after chamferring each cast, it cut in magnitude of 40 mm * 40 mm * 15 mm. The hot rolling of this cast piece is carried out at 810 degree C, and a hot-rolled board with a thickness of 5 mm is obtained.

The cold-rolled of the obtained hot-rolled board is carried out to 1.5 mm.

The anneal was carried out at the temperature of 500-550 degree C.

Rapid cooling of this is carried out with water after an anneal, and after pickling further, a cold-rolled is carried out to 0.55 mm in thickness.

The anneal was carried out so that the diameter of a crystal grain might be set to 0.025 mm at the temperature of 400-600 degree C.

However, the anneal of the sample of No.17 is carried out at 650 degree C.

The diameter of a crystal grain was set to 0.060 mm.

In addition, the crystal grain size carried out and required reference for JIS H 0501.

[0035]

Next, these samples are cold-rolled to 0.51 mm (7.3% of working ratios). The low neeling during 100- 600 seconds was performed at 100 - 400 degree C (the 0.060 mm diameter of a crystal grain and the diameter of a crystal grain of the sample of other than that were made to be set by the sample of No.17 to 0.025 mm).

The obtained plate is pickled after a low neeling. The buffing was carried out and the surface roughness was adjusted to below $R_{max} 1.5 \text{ micrometre}$.

In addition, the tensile strength, the elongation, the Ericksen value and the stress corrosion cracking-proof property of each sample obtained here were investigated, and the result was written together to Table 1-3.

[0036]

The measurement of the tensile strength, elongation, and an Ericksen value was

ン値の測定は、それぞれ JIS Z 2241、および JIS Z 2247 (A 法) に従って行った。耐応力腐食割れ性については、市販のアンモニア水 (25~28%) を純水で薄め、約 13% とした液をデシケータ底部に入れ、次いで中央部の応力が 10kgf/mm^2 になるようにアーチ状に曲げた試験片をその保持具と共にデシケータ内に置き、常温下で保持し、各所定時間経過毎に、これらの試験片をデシケータ内より取り出し、十分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を 40 倍に拡大して観察し、割れ発生時間を測定した。

【0037】

また、耐応力腐食割れ性の評価として、実際に自動車に使用して回収した劣化 L. L. C. (ロングライフクーラント液) の中にアーチ状に曲げた試験片を浸漬し、70~90℃に保持して 300 時間経過後および 800 時間経過後に、これらの試験片を取り出し、十分に水洗を行った後、実体顕微鏡で試験片表面を 40 倍に拡大して割れ発生の有無を検査し、その結果を表 1 ないし 3 に併記した。なお、表 1 ないし 3 における丸印は、表面変色のみで割れが発生していなかったものの、三角印は、割れは発生していないが腐食が顕著であったものの、バツ印は、割れが発生していたものを示す。

【0038】

上記劣化 L. L. C. を用いた耐応力腐食割れ性の評価方法

respectively performed according to JISZ2241 and JISZ2247 (A method).

About stress corrosion cracking-proof property, commercially available aqueous ammonia (25-28%) is thinned with a pure water, and obtained 13% of about liquid is put into a desiccator bottom part. Subsequently the test piece bent in the shape of an arch so that the stress of a center section might become 10kgf/mm^2 is put into a desiccator with the holder, and it keeps at normal temperature.

After having taken out these test pieces from the inside of a desiccator and washing in water sufficiently for every predetermined time pass, by the stereoscopic microscope, the test piece surface was enlarged by 40 times, and was observed, and the crack generation time was measured.

[0037]

Moreover, the test piece bent in the shape of an arch is immersed into degradation L.L.C. (long life coolant liquid) which was actually used for the motor vehicle and was recovered as evaluation of stress corrosion cracking-resistant property.

It keeps at 70-90 degree C, and these test pieces are taken out after the 300 hours and the 800 hours.

After washing in water sufficiently, by the stereoscopic microscope, the test piece surface is enlarged by 40 times, it is cracked, and existence of generation is tested.

The result was written together to Table 1-3.

In addition, circle marks in Table 1-3 shows the crack was not generated, only the surface colour change. Triangle mark, although the crack was not generated, corrosion was remarkable. A cross shows that which the crack was generated.

[0038]

The evaluation method of the stress corrosion cracking-resistant property which used above

は、自動車用ラジエータの構成材料としての特性を判断する上で極めて信頼性の高い有効な方法である。

[0039]

表1ないし3の結果より、以下のことが判明した。本発明の好ましい態様である試料 No.1~No.6 の合金は、引張強さ、伸び、エリクセン値、加工性および半田付け性に優れ、かつ耐応力腐食割れ性が良好であり (L. L. C. と接触する内部環境に対する耐応力腐食割れ性も良好)、しかも高価な金属の多量使用がなく安価である。そのため、自動車用ラジエータをはじめ、あらゆる熱交換器の構成材料として非常に優れた合金であることが分る。

[0040]

これに対し、Znが本発明で規定する量より少ない試料 No.7 の試料は、強度が低い上、高価なCu含有量が多く原料費が高騰してしまうため、工業材料として不適当であることが分かる。逆に、Ni、Sn、Mn、Pは本発明で規定する量であるが、Znが本発明で規定する量よりも多い試料 No.8 の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい製造することができなかった。

[0041]

Mnが本発明で規定する量より多く、Niの重量%に対するMnの重量%の比が本発明で規定する値より小さい試料 No.9 の

degradation L.L.C. is an effective very reliable method, when judging the characteristics as a construction material of the radiator for motor vehicles.

[0039]

The following things became clear from the result of Table 1-3.

The alloy of sample No.1-No.6 which are the preferable aspect of this invention is excellent in the tensile strength, elongation, an Ericksen value, workability, and soldering property, and its stress corrosion cracking-proof property is favourable (L. the stress corrosion cracking-proof property with respect to the internal environment contacted with L.C. is also favourable). And it is no expensive metal abundant usage and is cheap.

Therefore, it turns out that it is the alloy which was very excellent as a construction material of the radiator for motor vehicles, and all heat exchangers.

[0040]

On the other hand, as for the sample of sample No.7 with Zn fewer than the quantity specified with this invention, there are a top where strength is low, and many expensive Cu contents, and raw material expense will soar. Therefore, it turns out that it is unsuitable as industrial material.

Conversely, Ni, Sn, Mn, and P are quantity specified with this invention.

However, a crack is generated in the sample of sample No.8 with more Zn than the quantity specified with this invention in the middle of a hot rolling. It was not able to manufacture.

[0041]

There is much Mn from the quantity specified with this invention. The sample of sample No.9 with the ratio of weight% of Mn with respect to weight% of Ni smaller than the value specified with this invention be inferior in elongation and

試料は、伸びおよび耐応力腐食割れ性が劣っていることが分かる。また、Niを含まない試料 No.10 の試料は、強度および伸びが低く、耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることがわかる。さらに、Snが本発明で規定する量より多い試料 No.11 の試料は、熱間圧延時に割れが発生してしまい製造することができなかった。

[0042]

Ni、Sn、MnおよびPの各成分が本発明で規定する量であるが、Ni+Sn+Mn量が本発明で規定する量よりも少ない試料 No.12 の試料は、耐応力腐食割れ性が低いことが分かる。逆に、Ni、Sn、MnおよびPの各成分が本発明で規定する量であるが、Ni+Sn+Mn量が本発明で規定する量よりも多い試料 No.13 の試料は、熱間圧延時に割れが発生してしまい製造することができなかった。

[0043]

Niの重量%に対するMnの重量%の比率が本発明で規定する値より低い試料 No.14 の試料は、耐応力腐食割れ性が劣っていることが分かる。また、Niの重量%に対するMnの重量%の比率が本発明で規定する値より高い試料 No.15 の試料は、熱間圧延の途中で割れが発生してしまい、製造することができなかった。さらに、Niの重量%に対するPの重量%の比率が本発明で規定する値より高い試料

stress corrosion cracking-proof property.

Moreover, the sample of sample No.10 which do not contain Ni has strength and low elongation, and it turns out that it is inferior also in the viewpoint of stress corrosion cracking-proof property.

Furthermore, a crack is generated in the sample of sample No.11 more than quantity which Sn specifies with this invention, at the time of a hot rolling. It was not able to manufacture.

[0042]

Each component of Ni, Sn, Mn, and P is the quantity specified with this invention.

However, the sample of sample No.12 with the amount fewer than the quantity specified with this invention of Ni+Sn+Mn has low stress corrosion cracking-proof property.

Conversely, each component of Ni, Sn, Mn, and P is the quantity specified with this invention.

However, a crack is generated in the sample of sample No.13 with more amounts of Ni+Sn+Mn than the quantity specified with this invention at the time of a hot rolling. It was not able to manufacture.

[0043]

The sample of sample No.14 with the ratio of weight% of Mn with respect to weight% of Ni lower than the value specified with this invention understands that stress corrosion cracking-resistant property is inferior.

Moreover, a crack is generated in the sample of sample No.15 with the ratio of weight% of Mn with respect to weight% of Ni higher than the value specified with this invention in the middle of a hot rolling. It was not able to manufacture.

Furthermore, it turns out that the sample of sample No.16 with the ratio of weight% of P with respect to weight% of Ni higher than the value specified with this invention is inferior to stress corrosion cracking-proof property.

No.16 の試料は、耐応力腐食割れ性に劣っていることが分かる。また、Zn、Ni、Sn、Mn、Pの各成分およびNi+Sn+Mn量、Ni/Mn比、Ni/P比がそれぞれ本発明で規定する量であっても、結晶粒径が大きい試料 No.17 の試料は、強度、伸び、耐応力腐食割れ性に劣っている。

【0044】

Mnのみを含む試料 No.18 の試料は、強度および耐応力腐食割れ性が低いことが分かる。また、Ni、Sn、MnおよびPを含まない従来の黄銅材である試料 No.19 および 20 の試料は、強度の面でも、耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることが分かる。

【0045】**【発明の効果】**

上述のように本発明に係る銅基合金は、熱交換器、特に自動車用ラジエーターの構成材料として強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性（L. L. C. と接触する内環境に対する耐応力腐食割れ性を含む）に優れた特性を有するものであり、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化、高信頼化、低コスト化に対して十分に対応できるものである。

Moreover, even when each component of Zn, Ni, Sn, Mn, and P and the amount of Ni+Sn+Mn, Ni / Mn ratio, and Ni / P ratio are the quantity respectively specified with this invention, the sample of sample No.17 with the large diameter of a crystal grain is inferior to strength, elongation, and stress corrosion cracking-proof property.

[0044]

The sample of sample No.18 only containing Mn understands that strength and stress corrosion cracking-proof property are low.

Moreover, it is the conventional brass material which does not contain Ni, Sn, Mn, and P. Sample No. of 19 and 20 is inferior also in the strong viewpoint or the viewpoint of stress corrosion cracking-proof property.

[0045]**[EFFECT OF THE INVENTION]**

The copper group alloy based on this invention has the characteristics which were excellent in strength, the moldability, and stress corrosion cracking-resistant property (L. the stress corrosion cracking-resistant property with respect to an environment is included while contacting with L.C.) as a construction material of a heat exchanger, especially the radiator for motor vehicles, as mentioned above.

It can correspond sufficiently to the weight reduction of the heat exchanger for which it is recently requested in each field, a reliability increase, and a cost reduction.